

**В.А. Капитанов, О.Ю. Никифорова, Ю.Н. Пономарев, Б.А. Тихомиров**

## **ОПТИКО-АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ БЫСТРОЙ КОЛЕБАТЕЛЬНОЙ РЕЛАКСАЦИИ В ГАЗАХ**

Рассмотрены особенности генерации акустического сигнала в ячейке оптико-акустического детектора при возбуждении молекул поглощающего газа коротким лазерным импульсом с учетом собственных колебаний мембраны микрофона. Показано, что при низких давлениях ( $p \leq 10 \div 100$  Торр) форма сигнала определяется собственными колебаниями мембраны микрофона. Рассмотрен метод определения времени  $V-T$ -релаксации, основанный на измерении фазового сдвига собственных колебаний мембраны при вариации давления исследуемого газа. Представлены результаты исследования релаксации состояния  $\nu_1 + 3\nu_3$   $\text{H}_2\text{O}$  для столкновений  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{воздух}$ ,  $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2$ .

Изучение релаксации селективно-возбужденных колебательных состояний молекул в газовой фазе актуально для описания процессов резонансного взаимодействия лазерного излучения с веществом, физики молекулярных газовых лазеров, физики межмолекулярных взаимодействий.

Для измерения времени колебательно-поступательной релаксации ( $\tau_{VT}$ ) широко применяются два метода. Метод лазерной флуоресценции [1] основан на измерении временной зависимости излучения при переходе молекулы из возбужденного колебательного состояния на более низкие уровни энергии. Он позволяет определить каналы релаксации, но пригоден для изучения релаксации уровней, характеризующихся большой вероятностью излучательного перехода. Оптико-акустический метод [2] позволяет уверенно определять полное время столкновительной релаксации возбужденного колебательного состояния (без дифференциации каналов релаксации) для переходов, неактивных в излучении. Оптимальным представляется объединение этих двух методов путем регистрации в одной ячейке флуоресценции и акустического сигнала, обусловленного поглощением, но по ряду причин это может быть осуществлено не для всех типов молекул и не для всех типов колебательно-вращательных переходов.

В настоящее время применяются следующие варианты оптико-акустического метода измерения времени  $V-T$ -релаксации в молекулярных газах: фазовый метод [2, 3], амплитудно-частотный метод [12]; метод, основанный на измерении зависимости чувствительности ОА детектора от давления газа в его ячейке [4, 5]; метод измерения крутизны переднего фронта акустического сигнала [6, 7].

Именно этими методами в последнее время получено наибольшее количество экспериментальных данных о  $\tau_{VT}$  для многих молекул. Перечисленные выше оптико-акустические методы имеют ограничения. При реализации метода измерения  $\tau_{VT}$  по зависимости чувствительности оптико-акустического детектора (ОАД) от давления газа в ячейке требуется исходная информация о коэффициенте аккомодации возбужденных молекул на стенках ячейки, значение которого, как правило, неизвестно или измерено с низкой точностью. В [4, 5] его величина бралась равной единице, и, по-видимому, с этим связано расхождение полученных данных с результатами измерений по методу лазерной флуоресценции [1].

При измерении  $\tau_{VT}$  по длительности переднего фронта ОА сигнала, регистрируемого при давлениях газа в ячейке  $p \leq 10$  Торр, аппаратная составляющая, обусловленная инерционностью микрофона, определяется из измерений при давлениях  $p \geq 10$  Торр [7]. На наш взгляд, это может приводить к ошибкам, поскольку частотная характеристика микрофона меняется с изменением давления. Основным недостатком данного метода, так же как и фазового, является то, что из-за ограниченности частотной характеристики микрофона ( $\Delta f \leq 100\,000$  Гц) они не позволяют измерять значения  $\tau_{VT} \leq 10^{-4} \div 10^{-5}$  с.

В настоящей работе развивается метод определения  $\tau_{VT}$ , предложенный в [14].

## Теория метода

Обычно считается [9], что частотная характеристика микрофона (зависимость величины выходного сигнала от частоты входного) имеет гладкую (<плоскую>) форму вплоть до частот 1 ... 100 кГц. Верхняя граница этого диапазона определяется диаметром мембраны микрофона. Также считается, что форма частотной характеристики микрофона сохраняется при изменении давления газа в измерительной ячейке в диапазоне 0,1 – 760 Торр, а форма сигнала на выходе широкополосного усилителя ОАД полностью соответствует изменению давления газа в ячейке. Однако при низких давлениях газа в ячейке  $p \leq 100$  Торр на частотной характеристике микрофона появляются резонансы, обусловленные собственными колебаниями мембраны. Амплитуда этих резонансов возрастает с уменьшением давления [10]. При взаимодействии газа в ячейке с коротким импульсом излучения  $\tau_{imp} \ll \tau_{VT}$  сигнал ОАД имеет вид затухающих колебаний с частотой, равной основной собственной частоте колебаний мембраны микрофона, что подтверждается также экспериментом с дополнительным электростатическим активатором [10].

Рассматривая ОАД, согласно [10] как многоступенчатый последовательный преобразователь энергии поглощенного излучения в электрический сигнал  $U$ , можно считать

$$U = \eta x(t),$$

где  $\eta$  – коэффициент, связывающий регистрируемый сигнал  $U$  со смещением мембраны  $x(t)$  относительно положения равновесия.

Для нахождения функции  $x(t)$  необходимо решить уравнение движения мембраны [8] (считаем, что все точки поверхности мембраны движутся одинаково)

$$m S \frac{d^2 x}{dt^2} + q \frac{dx}{dt} + K x(t) = F(t) = P(t) S, \quad (2)$$

где  $m$  – масса мембраны в расчете на единицу площади;  $S$  – площадь мембраны;  $q$  – коэффициент демпфирования;  $K$  – гибкость мембраны;  $F(t) = P(t) S$  – сила, действующая на мембрану;  $P(t)$  – изменение давления относительно равновесного.

Рассмотрим два случая: 1. Ограниченный объем ( $D/v_s \leq \tau_{obs}$ ,  $D$  – диаметр ячейки,  $v_s$  – скорость звука,  $\tau_{obs}$  – характерное время измерения). 2. <Открытое> пространство ( $D/v_s \gg \tau_{obs}$ ).

В первом случае импульс давления  $P(t)$ , вызванный поглощением короткого лазерного импульса  $\tau_{imp} \ll \tau_{VT}$ , согласно [9] можно записать в виде

$$P(t) = P_0 (e^{-t/\tau_T} - e^{-t/\tau_{VT}}), \quad (3)$$

где  $\tau_T$  – характерное время тепловой релаксации газа в ячейке.

Решение уравнения (2) с вынуждающей силой (3) и начальными условиями

$$x(t) \Big|_{t=0} = 0; \quad \frac{dx}{dt} \Big|_{t=0} = 0 \quad (4)$$

имеет вид

$$x(t) = U_0 \gamma + U_0 e^{-\beta t} \sqrt{\alpha^2 + \frac{d^2}{\omega^2}} \sin(\omega t - \varphi), \quad (5)$$

где  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \beta^2}$ ;  $\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{m S}}$ ;  $\beta = \frac{q}{m S} \ll \omega_0$ ;  $U_0 = \frac{P_0}{m}$ ;  $\operatorname{tg} \varphi = \frac{\alpha \omega}{d}$ ;

$$\alpha = \frac{\tau_T^2}{a_1} - \frac{\tau_{VT}^2}{a_2}; \quad \gamma = \frac{\tau_T^2}{a_1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_T}\right) - \frac{\tau_{VT}^2}{a_2} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{VT}}\right);$$

$$d = \frac{\tau_T}{a_1} (1 - \beta \tau_T) - \frac{\tau_{VT}}{a_2} (1 - \beta \tau_{VT}); \quad a_1 = 1 - 2\beta \tau_T + \omega_0^2 \tau_T^2; \quad a_2 = 1 - 2\beta \tau_{VT} + \omega_0^2 \tau_{VT}^2.$$

Соотношение (5) при медленной релаксации  $\tau_{VT} \omega \gg 1$  и сильном демпфировании мембраны ( $p > 100$  Торр)  $\omega_0 \geq \beta$ , принимает вид

$$x(t) = \frac{U_0}{\omega^2} (e^{-t/\tau_T} - e^{-t/\tau_{VT}}) + \frac{U_0}{\omega^2 \omega \tau_{VT}} e^{-\beta t} \sin(\omega t - \varphi), \quad (6)$$

при этом второе слагаемое быстро затухает, и его величина становится в  $1/\omega \tau_{VT}$  раз меньше величины первого слагаемого. При этих условиях реализуется метод измерения  $\tau_{VT}$  по длительности переднего фронта ОА сигнала [7, 9]. ОА сигнал совпадает с импульсом давления (3), но модулирован слабой переменной составляющей, обусловленной собственными колебаниями мембраны, которые авторы [6, 9] связывают с акустическими резонансами ячейки высоких порядков.

При быстрой релаксации  $\omega \tau_V \ll 1$  и слабом демпфировании мембраны  $\omega_0 \gg \beta$  ( $p < 10 \div 100$  Торр) приближенное решение (5) запишется в виде

$$x(t) = \frac{U_0}{\omega^2} (1 + e^{-\beta t} \sin(\omega t - \varphi)), \quad (7)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega_0 (\tau_T + \tau_{VT})}{1 - \omega_0^2 \tau_T \tau_{VT}}, \quad (8)$$

а

$$\varphi = \varphi_{VT} + \varphi_T, \quad \varphi_{VT} = \operatorname{arctg} \omega \tau_{VT}; \quad \varphi_T = \operatorname{arctg} \omega \tau_T. \quad (9)$$

Из (8) следует, что сдвиги фазы  $\varphi_{VT}$  и  $\varphi_T$  аддитивны, и при  $\omega \tau_T \gg 1$ ,  $\varphi_T \cong 90^\circ$ . Тогда

$$x(t) = \frac{U_0}{\omega_0^2} (1 - e^{-\beta t} \cos(\omega t - \varphi_{VT})). \quad (10)$$

Приведенные выше выражения аналогичны описывающим фазовый метод, предложенный П.В. Слободской в 1948 г. [2, 13], но в нашем случае вместо модулированного по амплитуде излучения рассмотрено импульсное излучение и учтены собственные колебания мембраны.

Однако техническая реализация предложенного метода затруднена тем обстоятельством, что помимо основного сигнала имеется дополнительный сигнал, отраженный от стенок ячейки и задержанный на время  $t_1 = D/v_s$ , который вызывает сбой фазы. Например, для мембраны диаметром 0,635 см с собственной частотой  $f = \omega_0/2\pi \sim 60$  кГц и ячейки диаметром 3 см сбой фазы происходит уже через 4 периода колебаний мембраны, что приводит к увеличению ошибки измерений  $\varphi_{VT}$ .

Рассмотрим второй случай – <открытое> пространство. Без учета влияния стенок импульс давления согласно [6] запишется в виде

$$P(R, t) = P_0 e^{-t/\tau_{VT}} \int_0^T e^{T/\tau_{VT}} dT \int_0^\infty e^{-x^2/4} J_0(Rx) \cos(Tx) x dx, \quad (11)$$

где  $P(t)$  определим выражением

$$P(t) \cong \frac{I^2}{\tau_{VT}} e^{-t/\tau_{VT}}. \quad (12)$$

Решение (2) с начальными условиями (4) и правой частью (12) запишется в виде

$$x(t) = (A I^2 + B t + C) e^{-t/\tau_{VT}} + D e^{-\beta t} \sin(\omega t - \varphi). \quad (13)$$

В случае  $\beta \ll \omega_0$ , а также пренебрегая членами с  $\tau_{VT}^4$ , получим

$$x(t) = \left( \frac{\tau_{VT}^2 t^2}{(1 + \omega^2 \tau_{VT}^2)^2} + \frac{4 \tau_{VT} t}{(1 + \omega^2 \tau_{VT}^2)^2} \right) e^{-t/\tau_{VT}} + \frac{2 \tau_{VT}^3}{\omega (1 + \omega^2 \tau_{VT}^2)^3} \sin(\omega t - \varphi), \quad (14)$$

где

$$\operatorname{tg} \varphi = \frac{\omega \tau_{VT} (3 - \omega^2 \tau_{VT}^2)}{1 - 3 \omega^2 \tau_{VT}^2}. \quad (15)$$

На рис. 1 представлены временные зависимости ОА сигнала. Начало отсчета совпадает с началом лазерного импульса при разных давлениях газа в ячейке. Различия в задержке ОА сигналов связано с изменением скорости звука в среде ( $v_{\text{H}_2\text{O}} = 424 \text{ м/с}$ ,  $v_{\text{H}_2\text{O}+\text{воздух}} = 20,067 T^{1/2} (1 + 0,275 e/p)^{1/2} = 347 \text{ м/с}$ ,  $e$  – парциальное давление  $\text{H}_2\text{O}$ ;  $p$  – общее давление). Затухающие колебания наблюдаются вплоть до давлений  $p \sim 200 \text{ Торр}$ .

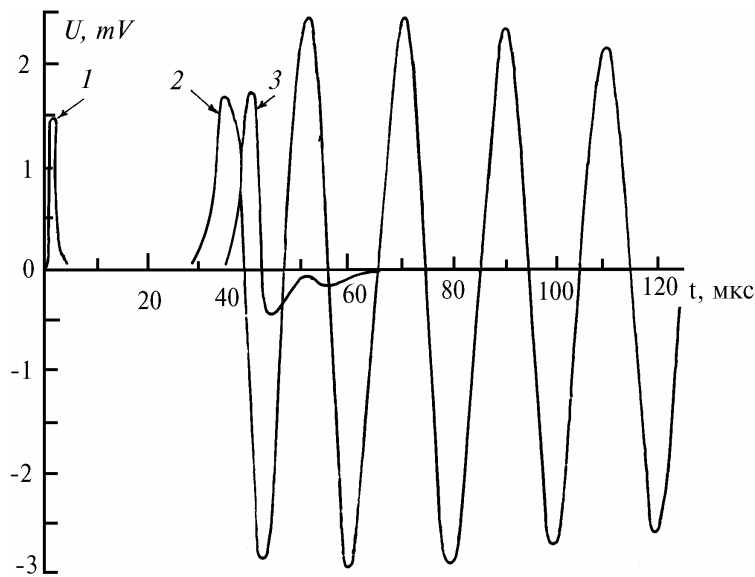


Рис. 1. Временная развертка амплитуды электрического сигнала, снимаемого с микрофона для ОА ячейки <открытого> типа: диаметр микрофона 0,635 см,  $P_{\text{H}_2\text{O}} = 8 \text{ Торр}$  (2),  $P_{\text{H}_2\text{O}} + \text{возд} = 740 \text{ Торр}$  (3), форма возбуждающего лазерного импульса (1)

## Эксперимент

Измерения  $\tau_{VT}$  предложенным методом проводились на импульсном ОА-спектрометре (рис. 2) [11]. Лазер генерировал импульсы излучения длительностью  $\tau_{\text{imp}} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ с}$  с шириной спектра  $\Delta\nu = 0,02 \text{ см}^{-1}$  и энергией  $E = 50 \text{ мДж}$ . Настройка частоты излучения лазера в резонансе с линией поглощения  $\text{H}_2\text{O}$   $14397,364 \text{ см}^{-1}$  колебательной полосы  $\nu_1 + 3\nu_3$  осуществлялась изменением температуры резонансного отражателя, используемого в качестве выходного зеркала лазера.

Излучение лазера фокусировалось длиннофокусной линзой  $f \sim 70 \text{ см}$  в центре ОА ячеек, диаметр светового пятна в фокусе составлял приблизительно 2 мм.

Использовался микрофон МК-301 фирмы <Robotron> диаметром 0,635 см с полосой пропускания  $\Delta f$  более 100 кГц и резонансной частотой  $f \sim \omega/2\pi$ , равной 60 кГц. Сигнал, снимаемый с микрофона, усиливался широкополосным усилителем с полосой пропускания  $200 \div 300 \text{ кГц}$  и коэффициентом усиления примерно  $10^3$  и регистрировался программируемым осциллографом с полосой 20 МГц. Синхронизация осуществлялась электрическим импульсом с фотоприемника ФК-19, повторяющим импульс лазера.

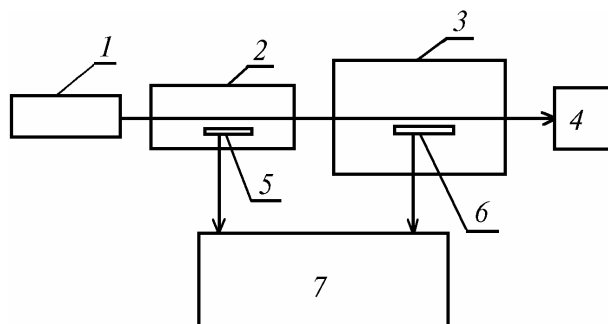


Рис. 2. Блок-схема ОА-спектрометра: лазер 1, ОА ячейки <закрытого> 2 и <открытого> 3 типа, измеритель энергии лазерного излучения 4, конденсаторные микрофоны 5, 6, регистратор импульсных электрических сигналов 7

Для измерений использовались две ОА ячейки: 1) диаметром 3 см и длиной 20 см и 2) диаметром 30 см и длиной 30 см. В первой ячейке микрофон располагался в стенке ячейки на расстоянии  $\sim 1,5$  см от оси лазерного пучка, во второй ячейке микрофон можно было перемещать вдоль радиуса ячейки, и расстояние  $r_0$  от оси пучка составляло от 5 до 10 мм.

Исследования сдвига фазы собственных колебаний мембраны в зависимости от давления проводились для чистого водяного пара в диапазоне давлений 0÷6 Торр, смеси  $H_2O$ -воздух в соотношении 1:10 в диапазоне давлений 0÷60 Торр и смеси  $H_2O$ - $H_2$  в диапазоне 0÷80 Торр. Перед измерениями ячейки откачивались с помощью вакуумного поста до давления  $<10^{-3}$  Торр. Пары  $H_2O$  напускались в ячейки путем испарения в вакуум дважды дистиллированной воды. Смесь  $H_2O$  с атмосферным воздухом и  $H_2$  перед напуском приготавливалась в стеклянном баллоне-смесителе.

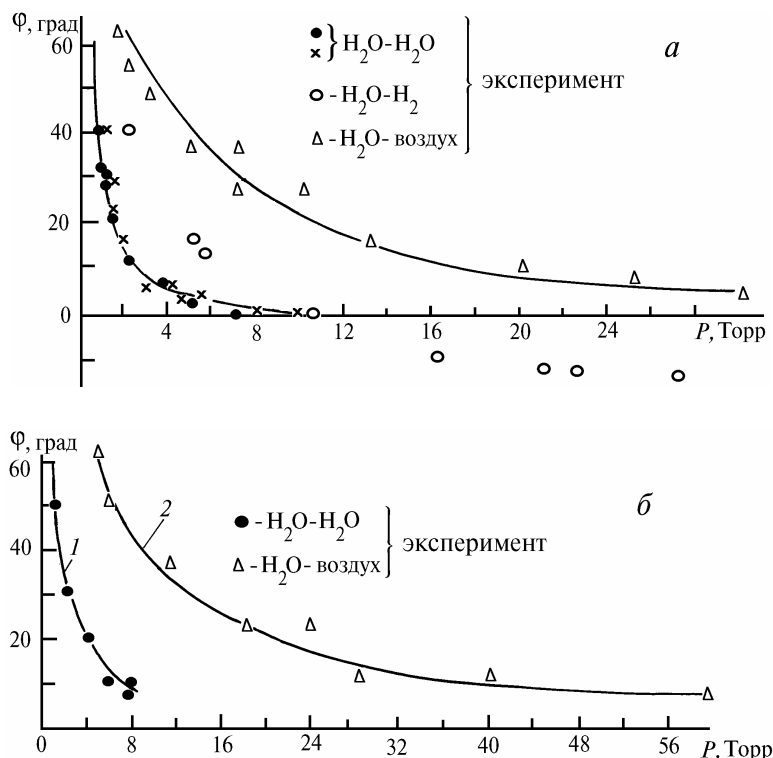


Рис. 3. Зависимость  $\phi$  от давления газа в ОА ячейке: а – <открытого> типа, сплошная линия – расчет по формуле (15); б – <закрытого> типа, сплошная линия – расчет по формуле (9)

Для каждого давления обработка проводилась по десяти сигналам, накапливаемым в пяти осциллографа. Фазовая задержка определялась для каждого полупериода относительно

лазерного импульса с учетом времени распространения акустической волны от оси пучка до мембраны микрофона  $f_0/v_s$ .

На рис. 3, а, б представлены полученные экспериментальные и расчетные зависимости сдвига фазы собственных колебаний мембраны от давления для ОА ячейки <замкнутого> (рис. 3, а) и <открытого> (рис. 3, б) типа. Расчетные графики, полученные по формуле (15) для рис. 3, а и формуле (9) для рис. 3, б дают минимальные отклонения от экспериментальных зависимостей при следующих значениях параметра  $\tau_0$ :

- а) для ячейки <открытого> типа  
 $\tau_0 = 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ с} \cdot \text{Торр}$  ( $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ),  
 $\tau_0 = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ с} \cdot \text{Торр}$  ( $\text{H}_2\text{O} - \text{воздух}$ );
- б) для ячейки <замкнутого> типа  
 $\tau_0 = 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ с} \cdot \text{Торр}$  ( $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ ),  
 $\tau_0 = 1,8 \cdot 10^{-5} \text{ с} \cdot \text{Торр}$  ( $\text{H}_2\text{O} - \text{воздух}$ ).

Расхождения между значениями  $\tau_0$  для  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\tau_0$  для  $\text{H}_2\text{O}$  в воздухе в случаях <а> <б>, вероятно, связаны с изменением  $\tau_T$  с ростом давления.

### Заключение

В статье показано, что при возбуждении резонансно-поглощающего газа низкого давления коротким лазерным импульсом и последующей регистрации временной формы акустического импульса мембранным микрофоном фаза собственных колебаний мембраны зависит от общего давления  $p$  в ячейке независимо от ее диаметра. Экспериментально установлено, что по измерению зависимости фазы собственных колебаний мембраны от  $p$  возможно определение времени  $\gamma T$ -релаксации селективно возбужденного колебательного состояния. Измерения  $\tau_{VT}$  предложенным методом предпочтительнее проводить в ОА ячейке большого диаметра, т.к. в этом случае повышается точность измерений за счет устранения влияния акустических волн, отраженных окнами и стенками ячейки.

Результаты проведенных экспериментов открывают новые перспективы для исследования времен релаксации очень высоких колебательных состояний, когда их возбуждение осуществляется в УФ-диапазоне и влияние окон и стенок возрастает не только за счет переизлучения поглощенного возбуждающего излучения.

Использование двухканальной схемы измерений с двумя ОА ячейками малого и большого объемов позволит определять одновременно не только время  $\gamma T$ -релаксации определенного колебательного уровня, но и оценивать (по анализу сигнала в ячейке малого диаметра) скорость дезактивации колебательно-возбужденных молекул на стенке в зависимости от ее материала и качества обработки поверхности.

Авторы выражают благодарность Б.Г. Агееву за предоставленную ОА ячейку и О.В. Тихомировой за помощь в проведении численных расчетов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект N 93-05-9389).

1. Finzi J., Novis F., Panfilov V. et al. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. P. 4053.
2. Слободская П. В. // Доклады АН СССР. 1948. Т. 12. С. 656 – 662.
3. Слободская П. В., Ритынь Е. Н. // Доклады АН СССР. 1983. Т. 55. С. 48 – 53.
4. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н. // Оптика и спектроскопия. 1981. Т. 50. С. 563 – 565.
5. Агеев Б. Г., Никифорова О. Ю., Пономарев Ю. Н. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. С. 608.
6. Aoki T. and Katayama M. // Japan. J. Appl. Phys. 1971. V. 10. P. 1303 – 1310.
7. Smith N., Davis C., Smith I. et al. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. P. 6122 – 6133.
8. Шайдунов В. О., Гоменюк А. С., Жаров В. П. // Труды МВТУ. 1976. Т. 219. С. 52.
9. Жаров В. П., Летохов В. С. Лазерная оптико-акустическая спектроскопия. М.: Наука, 1984. С. 320.
10. Антипов А. Б., Капитанов В. А., Пономарев Ю. Н., Сапожникова В. А. Оптико-акустический метод в лазерной спектроскопии молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1984. 129 с.

11. Агеев Б.Г., Пономарев Ю.Н., Тихомиров Б.А. Нелинейная оптико-акустическая спектроскопия молекулярных газов. Новосибирск: Наука, 1987. 128 с.
12. Горелик Г.С. // Доклады АН СССР. 1946. Т. 54. С. 783.
13. Слободская П.В., Гасилевич Б.С. // Оптика и спектроскопия. 1959. Т. 7. N 1. С. 97 – 104.
14. Капитанов В.А., Тихомиров Б.А. // Proceedings SPIE. 1993. V. 2205. P. 509 – 514.

Институт оптики атмосферы  
СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию  
15 июля 1994 г.

V. A. Kapitanov, O. Yu. Nikiforova, Yu. N. Ponomarev, B. A. Tikhomirov.  
**Optoacoustic Technique for Measuring Fast Oscillation Relaxation in Gases.**

Peculiarities are considered in the paper of an acoustic pulse generation in a cell of an optoacoustic detector at excitation of an absorbing gas molecule by a laser short pulse taking into account natural oscillations of the microphone membrane. The shape of a pulse is shown to be determined at low pressure ( $p \leq 10 \div 100$  Torr) by the natural oscillation of the microphone membrane. A method for measuring the relaxation time  $V - T$  basing on measurement of the phase shift of the membrane natural oscillations is examined at variation of the gas pressure under study. The results of investigation of the state  $\nu_1 + 3\nu_3$   $H_2O$  relaxation for collisions  $H_2O - H_2O$ ,  $H_2O - air$ , and  $H_2O - H_2$  are presented.